



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 257 740 A3

4(51) C 07 C 1/24
C 07 C 11/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 07 C / 286 384 0 | (22) | 22.01.86 | (45) | 29.06.88 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

| | |
|------|--|
| (71) | VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD |
| (72) | Timm, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Wehner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Derdulla, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Striegler, Helmut, Dr. Dipl.-Chem., DD |

| | |
|------|---|
| (54) | Verfahren zur Herstellung von C ₂ - bis C ₄ -Olefinen |
|------|---|

(57) Verfahren zur Herstellung von C₂- bis C₄-Olefinen. Durch Umsetzung von im wesentlichen Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenen Gasen, z. B. Synthesegas, an kupferhaltigen Katalysatoren werden Alkoholgemische gebildet, die Methanol und höhere aliphatische Alkohole enthalten. Deren Umwandlung an zeolithischen Katalysatoren findet bei erhöhten Temperaturen und Drücken über 100 kPa statt. Erfindungsgemäß wird im Alkoholgemisch ein Masseverhältnis von Methanol zu höheren Alkoholen von 0,6 bis 5,6, vorzugsweise 0,6 bis 1,5, eingestellt und dann die Umwandlung vorgenommen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von C₂- bis C₄-Olefinen durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen, z. B. Synthesegas, an kupferhaltigen Katalysatoren zu einem Alkoholgemisch, das Methanol und höhere aliphatische Alkohole enthält, und Umsetzung der höheren aliphatischen Alkohole an zeolithischen Katalysatoren mit Pentasilstruktur bei Temperaturen von 250 bis 600°C und bei Drücken über 100 kPa, **dadurch gekennzeichnet**, daß man im Alkoholgemisch ein Masseverhältnis von Methanol zu höheren Alkoholen von 0,6 bis 5,6 einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Masseverhältnis von Methanol zu höheren Alkoholen von 0,6 bis 1,5 einstellt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von C₂- bis C₄-Olefinen aus Alkoholgemischen, die aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen hergestellt wurden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen, wie Synthesegas, unter Anwendung von kupferhaltigen Katalysatoren ein Methanol und höhere Alkohole enthaltendes Alkoholgemisch zu erzeugen, aus diesem Alkoholgemisch das Methanol abzutrennen und die höheren aliphatischen Alkohole, insbesondere Ethanol und Propanol, an einem Dehydratisierungskatalysator zu den entsprechenden Olefinen zu dehydratisieren (DE-AS 3005550). Dieses Verfahren hat den Nachteil eines hohen Energieaufwandes, da das Methanol vor der Alkoholdehydratisierung vollständig aus dem Alkoholgemisch abzutrennen sowie die Energie für die endotherm verlaufende Dehydratisierung der höheren Alkohole insgesamt von außen zuzuführen ist. Es besteht außerdem der Nachteil, daß Methanolanteile des ursprünglichen Alkoholgemisches nicht zur Olefinbildung genutzt werden.

Andererseits ist es bekannt, Alkoholgemische an zeolithischen Katalysatoren in olefinhaltige Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Die Abführung der dabei freiwerdenden Reaktionswärme erfolgt dabei in unterschiedlicher Weise.

So ist es bekannt, die Umwandlung von niederen Alkoholen, Ethern, auch im Gemisch mit anderen Verbindungen, wie höheren Alkoholen oder Carbonylverbindungen, so durchzuführen, daß in einer ersten Stufe Methanol in ein Dimethylether-Methanol-Wasser-Gemisch unter Freisetzung des ersten Teiles der Reaktionswärme umgewandelt wird, das Zwischenprodukt indirekt gekühlt und dann weiter zu einem Kohlenwasserstoffgemisch unter indirekter Kühlung der zweiten Katalysatorzone umgesetzt wird (US 4052479). Das Verfahren hat den Nachteil, daß nur mit einem maximal 25%igen Umsatz des Einsatzproduktes und mit einer hohen Methanolrückführung gearbeitet wird.

Es ist weiterhin bekannt, die Umwandlung von niederen Alkoholen im Wirbelbettreaktor durchzuführen und die Reaktionswärme durch Kühlen des Katalysators in besonderen Kühlzonen durch Strippen mit Dampf, leichten Gasen (ggf. abgetrennt aus den Reaktionsprodukten) und indirekt über Kühler abzuführen (EP 15715). Es ist weiterhin bekannt, die Reaktionswärme der Umsetzung von Methanol, C₂-C₃-Alkoholen, deren Etherderivaten oder Mischungen von Oxygenaten aus Synthesegas, Oxygenaten aus der Fischer-Tropsch-Synthese durch Katalysator- und Produktkühlung indirekt unter Verwendung von organischen Ölen oder Salzschnmelzen zu entfernen (EP 108482). Ebenso wird die Reaktionswärme bei der Umwandlung von C₁- bis C₃-Monoalkoholen, deren Gemischen sowie Mischungen eines oder mehrerer solcher Alkohole und ähnlichen Oxygenaten und/oder Oxygenaten aus der Fischer-Tropsch-Synthese ebenfalls durch Katalysatorkühlung über apparative Einrichtungen abgeführt (EP 99690).

Es ist weiterhin bekannt, Alkohole, deren Etherderivate, synthetische Sauerstoffverbindungen, einschließlich Sauerstoffverbindungen der Fischer-Tropsch-Synthese, so umzusetzen, daß die Reaktionswärme durch eine Vielzahl von Wärmeaustauscherrohren im Wirbelbett oder Reaktionszone abgeleitet wird (DE 3040957). Alle vorstehend genannten Verfahren haben den Nachteil, daß der Wärmeabtransport nur durch indirekte Kühlung mit entsprechenden Wärmeverlusten und erheblichem technischen Aufwand für die Kühleinrichtungen erfolgt.

Es ist weiterhin bekannt, den Wärmeabtransport bei der Umsetzung von Alkoholen und/oder Ethern mit nicht mehr als 4C-Atomen neben einer Methanol-Kreislaufführung durch Zusatz inerte Verdünnungsmittel, wie Dampf, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid und Paraffinen zu unterstützen (DE 2615150). Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die zugesetzten Verdünnungsmittel bei der Produktaufarbeitung wieder abzutrennen sind.

Alle vorstehend genannten Verfahren haben den Nachteil, daß die bei der Umwandlung der sauerstoffhaltigen Verbindungen freiwerdende Wärme nicht unmittelbar für chemische Reaktionen genutzt, sondern abtransportiert wird.

In der DE 3437698 wird ein Verfahren zur Herstellung von niederen Olefinen, vorzugsweise Ethylen, Monoaromaten und Vergaserkraftstoffen durch katalytische Umwandlung von Methanol (bzw. von Gemischen von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen) und Kohlenwasserstoffen, u. a. solchen des Benzin- und Gasölsiedebereiches, im Mengenverhältnis 10:1 bis 1:5 an hochkieselsäurehaltigen Zeolithkatalysatoren bei Temperaturen von 600 bis 800°C beschrieben, durch das diese Nachteile behoben werden sollen. Die Kopplung der exothermen Methanolumwandlung mit der endothermen Spaltung der Kohlenwasserstoffe führt zwar zu einer besseren Beherrschung der Exothermie, jedoch hat das Verfahren den Nachteil einer zusätzlichen Produktwirtschaft für die zusätzlich zur Methanolumwandlung einzuspeisenden Kohlenwasserstoffe.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Ökonomie von Verfahren zur Herstellung von C_2 - bis C_4 -Olefinen aus Alkoholgemischen zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von C_2 - bis C_4 -Olefinen aus Alkoholgemischen zu entwickeln, bei dem der technologische Aufwand für das Gesamtverfahren vermindert wird. Diese Aufgabe wird durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasen, z. B. Synthesegas, an kupferhaltigen Katalysatoren zu einem Alkoholgemisch, das Methanol und höhere aliphatische Alkohole enthält, und Umsetzung der höheren aliphatischen Alkohole an zeolithischen Katalysatoren vom Pentasiltyp bei Temperaturen von 250 bis 600°C und bei Drücken über 100 kPa erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man im Alkoholgemisch ein Masseverhältnis von Methanol zu höheren Alkoholen von 0,6 bis 5,6 einstellt. Vorzugsweise stellt man ein Masseverhältnis von Methanol zu höheren Alkoholen von 0,6 bis 1,5 ein. Die gleichzeitige Anwesenheit von wechselnden Gehalten an Wasser im Einsatzprodukt wirkt sich weder auf die Synthese von Olefinen noch auf die anschließend erforderlichen Trennprozesse störend aus. Daraus ergibt sich für die vorausgehende Synthese des Alkoholgemisches keine Notwendigkeit bzw. nur eine mit herkömmlichen Mitteln durchführbare begrenzte Entfernung von CO_2 aus Synthesekreislaufgas.

Mit der Einstellung des erfindungsgemäßen Masseverhältnisses zwischen Methanol und höheren Alkoholen wird bei der Umsetzung des Alkoholgemisches am Umwandlungskatalysator ein weitgehender Wärmeausgleich zwischen exothermer Methanolumwandlung und endothermer Dehydratisierung der höheren Alkohole erreicht, der zu einer annähernd thermoneutralen Reaktion führt. Damit wird die Energie für die Alkoholdehydratisierung durch die Methanolumwandlung bei gleichzeitiger zusätzlicher Olefinbildung erbracht.

Die Einstellung des bestimmten Masseverhältnisses Methanol zu höheren Alkoholen erfolgt bevorzugt durch Abdestillieren eines Teils des Methanols aus dem bei der Alkoholsynthese erhaltenen Alkoholgemisch, kann aber auch so erfolgen, daß die Alkoholsynthese unter Bedingungen durchgeführt wird, die zu einem solchen Gemisch führen oder so, daß C_2^+ -Alkohole, die nach anderen Verfahren erhalten wurden, zugeführt werden. Das durch Abdestillieren erhaltene Methanol kann in die Alkoholsynthese zurückgeführt werden. Als Umwandlungskatalysatoren sind Zeolithe vom Pentasiltyp, beispielsweise auf Basis des Zeolithes LZ 40 (siehe DD-PS 219639) hergestellte, oder heteropolysäurehaltige Katalysatoren geeignet. Diese Katalysatoren können im Gemisch mit Dehydratisierungskatalysatoren, beispielsweise mit Aluminiumoxid, verwendet werden. Die Umwandlung erfolgt bei einem Druck von 100 kPa und darüber, bevorzugt bei 200 bis 1000 kPa. Die Katalysatorbelastung mit organischem Produkt liegt bei 0,3 bis 5,0 l/Katalysator · h, bevorzugt bei 0,5 bis 1,5 l/Katalysator · h. Es kann in Gegenwart von Inertgas, wie z. B. Kohlenwasserstoffen oder Kohlendioxid gearbeitet werden. Es wird ein vollständiger Alkoholumsatz erreicht. Die Umwandlung wird im Fest- oder Wirbelbett vorgenommen. Die zur Umwandlung eingesetzten Alkoholgemische enthalten neben Methanol C_2 - bis C_{10} -n- und iso-Alkohole, sowie Ether, Ester, Carbonylverbindungen und ggf. Kohlenwasserstoffe in jeweils Anteilen < 5 Ma.-%. Die Alkoholgemische können einen Wassergehalt bis 80 Ma.-% haben. Das Verfahren ist aber auch geeignet für Alkoholgemische, die entwässert wurden.

Das Produkt der Umwandlung wird auf Temperaturen unter 313 K gekühlt. In einem Abscheider wird das Produkt in eine untere wäßrige, eine obere Kohlenwasserstoffphase und in eine Gasphase getrennt. Die wäßrige Phase wird als Prozeßabwasser ausgeschieden. Sie enthält keinen Alkohol mehr. Aus der Gasphase werden nach Kohlendioxidabtrennung Methan und die C_2 - bis C_4 -Olefine in üblicher Weise abgetrennt. Die restlichen Bestandteile der Gasphase, sowie die C_5^+ -Kohlenwasserstoffe der flüssigen Phase können in den Umwandlungsreaktor zurückgeführt oder in einen zusätzlichen Reaktor zur thermischen Spaltung zu Olefinen geleitet werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Von 1000 g eines Alkoholgemisches, das durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an einem kupferhaltigen Katalysator erhalten wurde und in Ma.-% der flüssigen Anteile 53 Methanol, 17 Ethanol, 7 Propanole, 3,5 Butanole, 1,0 höhere Alkohole, 0,5 Kohlenwasserstoffe, 18 Wasser enthielt, wurden 320 g Methanol abdestilliert. Das verbleibende Alkoholgemisch hatte ein Masseverhältnis Methanol zu höheren Alkoholen von 0,74. Das nach Abdestillieren eines Teiles des Methanols erhaltene wasserhaltige Gemisch wurde bei 250°C, einem Druck von 200 kPa und einer Belastung von 0,8 ml (bezogen auf sauerstoffhaltige organische Produktbestandteile) pro ml Katalysator · h an einem Katalysator aus 70 Ma.-% Zeolith mit Pentasilstruktur (LZ 40), der 2,6 Ma.-% Magnesium enthielt, und 30 Ma.-% Aluminiumoxid umgewandelt. Das Umwandlungsprodukt bestand, bezogen auf eingesetztes CH_4 , aus 28,5% Ethen, 20,4% Propen, 11,9% Butenen, 37,7% C_4^+ -Kohlenwasserstoffen und 1,5% C_1 - C_3 -Paraffinen. Der Alkoholumsatz war vollständig.

Beispiel 2

1000 g eines Alkoholgemisches, das durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an einem kupferhaltigen Katalysator erhalten wurde und in Ma.-% der flüssigen Anteile 82,0 Methanol, 8,1 Ethanol, 4,1 Propanole, 4,3 Butanole, 1,4 höhere Alkohole, 0,1 Kohlenwasserstoffe enthielt (wobei das Masseverhältnis Methanol zu höheren Alkoholen 4,58 betrug), wurden bei 370°C, einem Druck von 200 kPa und einer Belastung von 1,5 ml (bezogen auf sauerstoffhaltige organische Produktbestandteile) pro ml Katalysator · h an einem Katalysator aus 80 Ma.-% Zeolith mit Pentasilstruktur (HS 30) und 20 Ma.-% Böhmit umgewandelt. Das Umwandlungsprodukt bestand, bezogen auf eingesetztes CH_2 , aus 20,2% Ethen, 34,2% Propen, 19,6% Butenen, 24,3% C_4^+ -Kohlenwasserstoffen (ohne Butene) und 1,7% C_1 - bis C_3 -Paraffinen. Der Alkoholumsatz war vollständig.

Beispiel 3

1000 g eines Alkoholgemisches, das durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an einem kupferhaltigen Katalysator erhalten wurde und in Ma.-% der flüssigen Anteile 84,5 Methanol, 6,7 Ethanol, 3,9 Propanole, 3,4 Butanole, 1,1 höhere Alkohole, 0,4 Kohlenwasserstoffe enthielt (wobei das Masseverhältnis Methanol zu höheren Alkoholen 5,6 betrug), wurden bei 350°C, einem Druck von 200 kPa und einer Belastung von 1,1 ml (bezogen auf sauerstoffhaltige organische Produktbestandteile) pro ml Katalysator · h an einem Katalysator aus 65 Ma.-% Zeolith mit Pentasilstruktur (LZ 40) und 35 Ma.-% Böhmit umgewandelt. Das Umwandlungsprodukt bestand, bezogen auf eingesetztes CH_2 , aus 24,3% Ethen, 27,7% Propen, 18,4% Butenen, 28,0% C_4^+ -Kohlenwasserstoffen (außer Butene) und 1,6% C_1 - bis C_3 -Paraffinen. Der Alkoholumsatz war vollständig.